

Verfahren zur Herstellung von alkoxysubstituierten Phthalocyaninen

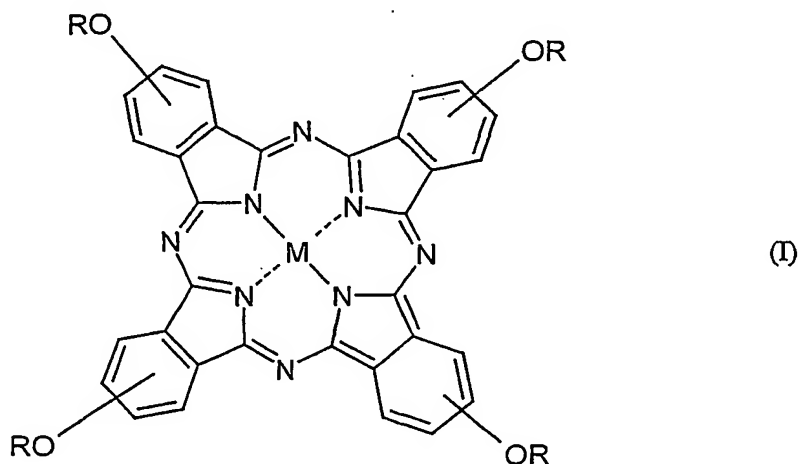
PCT/PTO 28 DEC 2005

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von alkoxysubstituierten, metallhaltigen Phthalocyaninen, sowie die danach erhältlichen Phthalocyanine.

Alkoxysubstituierte Phthalocyanine sind wichtige lichtabsorbierende Verbindungen, die in der Informationsschicht von optischen Datenträgern verwendet werden. Die Herstellung von alkoxysubstituierten Phthalocyaninen ist beispielsweise bereits in EP-A 703 280 beschrieben worden, wobei die Herstellung durch Umsetzung von alkoxysubstituierten Dinitrilen in Gegenwart eines Metallsalzes, einer Lewissäure und Harnstoff in Nitrobenzol, Nitrotoluol oder Nitroxylol erfolgt. Diese Herstellungsweise hat allerdings den Nachteil, dass die Isolierung durch Eindampfen der Lösung erfolgen muss und die verbleibenden Rückstände schwierig zu handhaben sind.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es, ein verbessertes Verfahren zur Herstellung derartiger Phthalocyanine bereitzustellen.

Die Erfindung betrifft daher ein Verfahren zur Herstellung von metallhaltigen Phthalocyaninen der Formel (I),

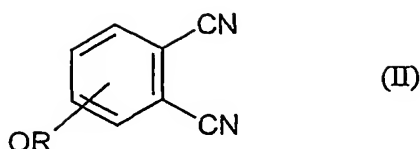


worin

R für gegebenenfalls substituiertes Alkyl oder Cycloalkyl steht,

M für ein divalentes Metallatom, Metalloxy, oder ein trivalentes oder tetravalentes substituiertes Metallatom steht,

dadurch gekennzeichnet, dass man das Phthalodinitril der Formel (II)



in Gegenwart eines Metallsalzes und einer Base in einem mit Wasser mischbaren Lösungsmittel umgesetzt.

- In einer bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens kann der Alkyl- oder Cycloalkyl-Rest weitere Reste wie Halogen, Hydroxy, Hydroxyalkyl, Amino, Alkylamino, Dialkylamino, Nitro, Cyano, CO-NH₂, Alkoxy, Alkoxycarbonyl, Morpholino, Piperidino, Pyrrolidino, Pyrrolidono, Trialkylsilyl, Trialkylsiloxy oder substituiertes oder unsubstituiertes Phenyl tragen. Der Alkylrest kann zudem mit einem Cycloalkylrest substituiert sein und der Cycloalkylrest mit einem Alkylrest. Der Alkyl- oder Cycloalkylrest kann gesättigt, ungesättigt, geradkettig oder verzweigt sein, der Alkyl- oder Cycloalkylrest kann teil- oder perhalogeniert sein oder er kann ethoxyliert, propoxyliert oder silyliert sein.

Substituenten mit der Bezeichnung „Alkyl“ bedeuten vorzugsweise C₁-C₁₆-Alkyl, insbesondere C₁-C₁₂-Alkyl, besonders bevorzugt C₁-C₈-Alkyl bedeuten, die gegebenenfalls durch Halogen, wie Chlor, Brom, Fluor, Hydroxy, Cyano und/oder C₁-C₆-Alkoxy substituiert sind.

- Substituenten mit der Bezeichnung „Cycloalkyl“ bedeuten vorzugsweise C₃-C₁₂-Cycloalkyl, insbesondere C₅-C₈-Cycloalkyl bedeuten, die gegebenenfalls durch Halogen, wie Chlor, Brom, Fluor, Hydroxy, Cyano und/oder C₁-C₆-Alkoxy substituiert sind.

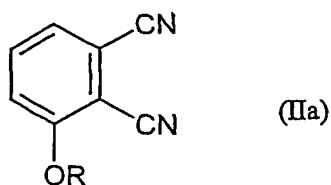
In einer besonders bevorzugten Ausführungsform steht der Rest

- R für Methyl, Ethyl, Propyl, Isopropyl, Butyl, Isobutyl, tert.-Butyl, Pentyl, 3-(2,4-Dimethyl)pentyl, tert.-Amyl, Hexyl, Heptyl, Octyl, Nonyl, Decyl, Undecyl, Dodecyl, Ethylhexyl, Hydroxyethyl, Methoxyethyl, Ethoxyethyl, 3-(2-Ethylhexyloxy)propyl, Methoxyethoxypropyl, Methoxyethoxyethyl, 3-Dimethylaminopropyl, 3-Diethylaminopropyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl, Phenylcyclohexyl oder Cyclooctyl, insbesondere für 3-(2,4-Dimethyl)pentyl.

- Bevorzugt steht

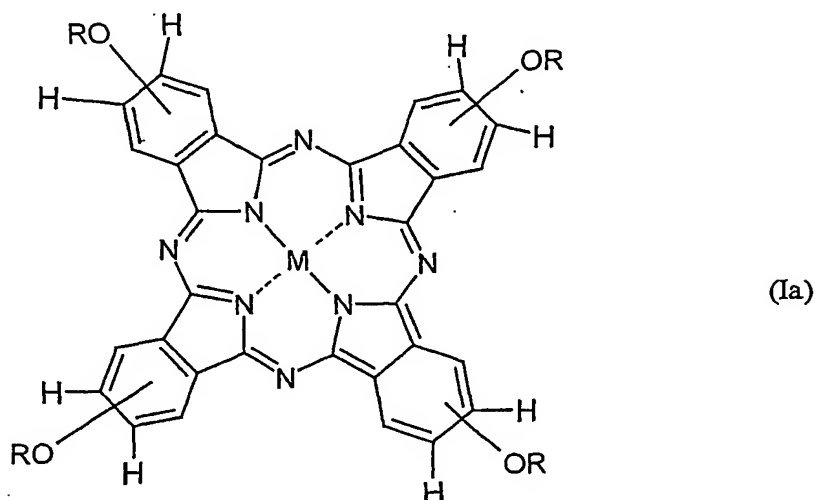
M für Cu, Zn, Fe, Ni, Ru, Rh, Pd, Pt, Mn, Mg, Be, Ca, Ba, Cd, Hg, Sn, Co, Pb, VO, MnO, TiO, FeCl, AlCl, GaCl, InCl, AlBr, GaBr, InBr, AlI, GaI, InI, AlF, GaF, InF, SiCl₂, GeCl₂ oder SnCl₂, insbesondere für Co.

Besonders bevorzugt werden Phthalodinitrile der Formel (IIa)



eingesetzt.

Ebenfalls bevorzugt ist es, solche Phthalocyanine der Formel (I) herzustellen, die der Formel (Ia)
5 entsprechen,



worin

M für Co steht und

R die obige Bedeutung besitzt, insbesondere für 2-Ethylhexyl oder 2,4-Dimethyl-3-pentyl steht.

10 Als geeignete Lösungsmittel kommen beispielsweise DMF, NMP, DMSO, ϵ -Caprolactam, Sulfolan, 1,3-Dimethyl-2-imidazolidinon oder Mischungen davon in Frage.

Als Base kommen vorzugsweise 1,5-Diazabicyclo[4.3.0]non-5-en (DBN), 1,5-Diazabicyclo[5.4.0]undec-5-en, 1,4-Diazabicyclo[2.2.2]octan, Ammoniak, Morpholin, Piperiden, Pyridin, Picolin oder C₁-C₁₂ Alkoholate sowie deren Mischungen in Frage.

15 Bevorzugte Metallsalze sind Halogenide, wie z.B. Chloride oder Bromide, sowie Oxyhalogenide, Acetate, Acetylacetonate, Oxide, Sulfate, Carbonate und Hydroxide sowie deren Mischungen.

Aus schwerlöslichen Metallsalzen oder Oxiden können beispielsweise mit Eisessig lösliche Acetate hergestellt werden.

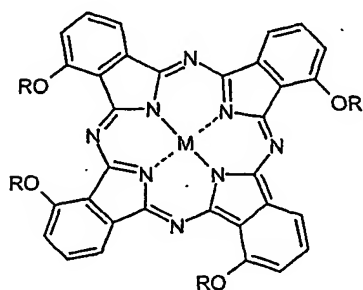
Gegebenenfalls kann Ammoniummolybdat oder Ammoniummolybdat-tetrahydrat mitverwendet werden.

- 5 Die Umsetzung erfolgt vorzugsweise bei einer Temperatur von 120°C bis 250°C, insbesondere bei 130°C bis 190°C.

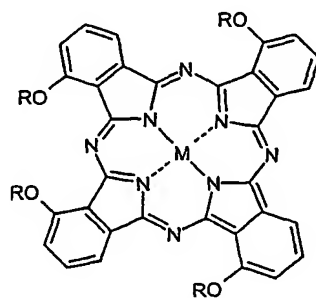
Bevorzugt wird die Umsetzung in Gegenwart einer Inertgasatmosphäre wie beispielsweise N₂ oder Argon durchgeführt.

- 10 Die anschließende Isolierung von I erfolgt insbesondere durch Zugabe von Wasser, wobei der Farbstoff ausfällt und abfiltriert werden kann.

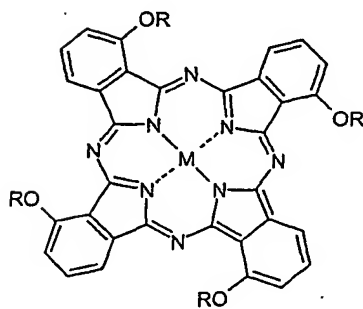
Bevorzugt werden Phthalocyanine als Isomerengemisch der Formel (I) erhalten. Die Isomeren entsprechen vorzugsweise denen der Formeln (Iw), (Ix), (Iy) und (Iz),



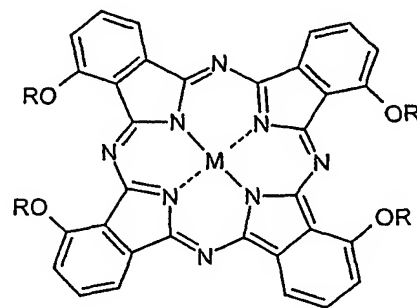
(Iw)



(Ix)



(Iy)



(Iz)

worin

R und M die oben angegebene Bedeutung haben.

Besonders bevorzugt wird ein Isomerengemisch nach dem erfindungsgemäßen Verfahren erhalten, bei dem der Anteil der Isomeren der Formeln (Iy) und (Iz) zusammen größer gleich 20 Gew.-%, bezogen auf die Summe der Isomeren der Formel (I) ist.

5 Die Erfindung betrifft weiterhin eine Isomerenmischung, enthaltend wenigstens 20 Gew.-% der beiden Isomeren der Formeln (Iy) und (Iz), bezogen auf die Summe der Isomeren der Formel (I), wobei M und R die oben genannte Bedeutung besitzen, wobei M und R bevorzugt die Bedeutung besitzen, die für die Formel (Ia) angegeben ist.

Die erfindungsgemäße Isomerenmischung kann als lichtabsorbierende Verbindung in der Informationsschicht eines optischen Datenträgers eingesetzt werden. Somit ist ihre Verwendung als
10 auch ein solcher optische Datenträger selbst Gegenstand der Erfindung.

Bevorzugt eignet sich die erfindungsgemäße Isomerenmischung zur Herstellung von optischen Datenträgern auf die Informationen gelesen und geschrieben werden können insbesondere mittels eines IR-Lasers.

Die Erfindung betrifft daher auch optische Datenträger, enthaltend ein vorzugsweise transparentes,
15 gegebenenfalls schon mit einer oder mehreren Reflektionsschichten beschichtetes Substrat, auf dessen Oberfläche eine mit Licht beschreibbare Informationsschicht, gegebenenfalls eine oder mehrere Reflexionsschichten und gegebenenfalls eine Schutzschicht oder ein weiteres Substrat oder eine Abdeckschicht aufgebracht sind, der mit infrarotem Licht, vorzugsweise Laserlicht, besonders bevorzugt Licht mit einer Wellenlänge im Bereich von 750 - 800 nm, insbesondere 770 - 790 nm, beschrieben
20 und gelesen werden kann, wobei die Informationsschicht eine lichtabsorbierende Verbindung und gegebenenfalls ein Bindemittel enthält, dadurch gekennzeichnet, dass als lichtabsorbierende Verbindung wenigstens eine erfindungsgemäße Phthalocyanin-Isomerenmischung verwendet wird.

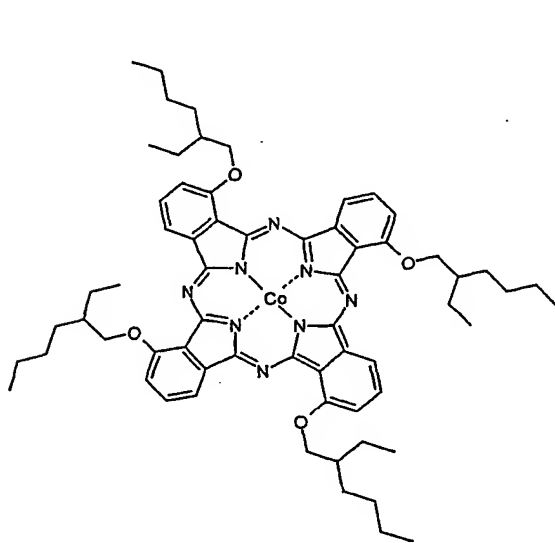
Die Erfindung betrifft weiterhin die Verwendung von erfindungsgemäßen Phthalocyaninen als lichtabsorbierende Verbindungen in der mit Licht beschreibbaren Informationsschicht von optischen
25 Datenspeichern.

Die erfindungsgemäße Isomerenmischung kann aber auch zur Herstellung weiteren Phthalocyanine eingesetzt werden, beispielsweise solcher, die weitere Liganden am Metallzentrum koordiniert enthalten.

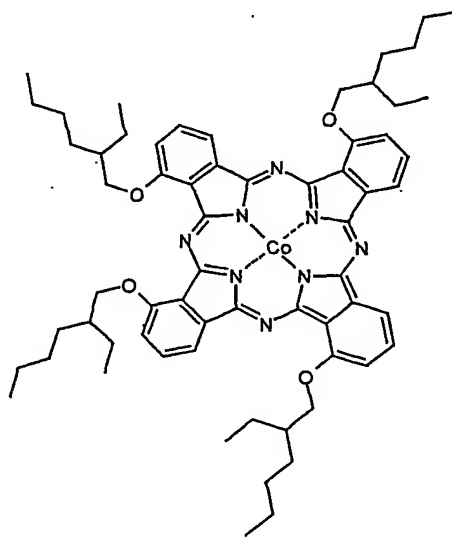
BeispieleBeispiel 1

187 g 3-(2-Ethylhexoxy)-phthalsäuredinitril und 29.8 g Cobalt(II)-hydroxyd werden in 1 l NMP bei Raumtemperatur (RT) gegeben. Danach werden 38 g Eisessig zugesetzt und 10 min bei 60°C nachgerührt. Dann werden 130 ml DBN zugegeben und rasch auf 180°C erwärmt und 3h bei 180°C gerührt. Nach langsamen Abkühlen auf 120°C wird 110 ml Wasser zugegeben und 30min bei 100°C nachgerührt. Danach wird auf 70°C abgekühlt und 720 ml Methanol zugegeben. Über Nacht wird langsam auf RT abgekühlt und innerhalb von 120 min. langsam 260ml Wasser zugetropft. Der pH-Wert beträgt 11.5 und wird mit wässriger HCl auf pH 7.5 gestellt. Nach 10 min Nachrühren wird abgesaugt, die Paste mit insgesamt 500 ml Methanol zu ca. 100 ml Portionen gewaschen und bei 30°C im Vakuum getrocknet.

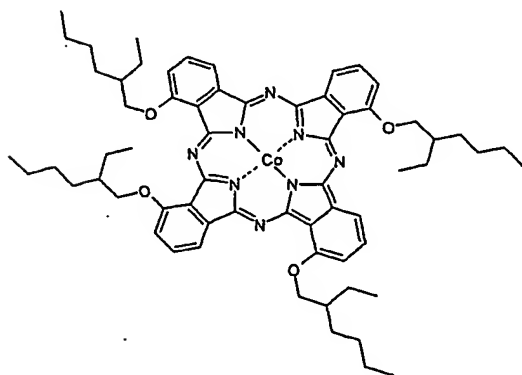
Ausbeute: 123.4 g (\triangleq 62 % der Theorie); λ_{\max} 702 nm (NMP) eines Phthalocyanins der folgenden Formeln (Isomere):



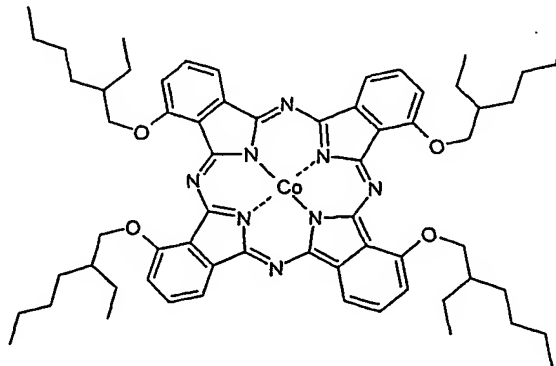
y



x



w



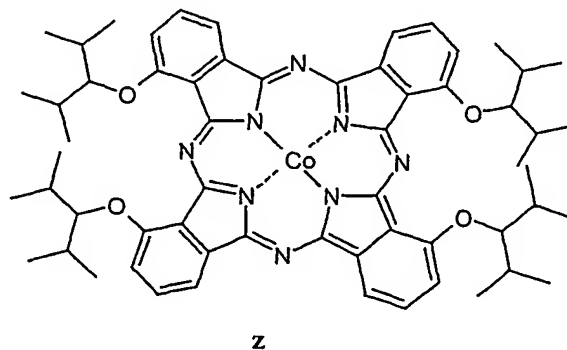
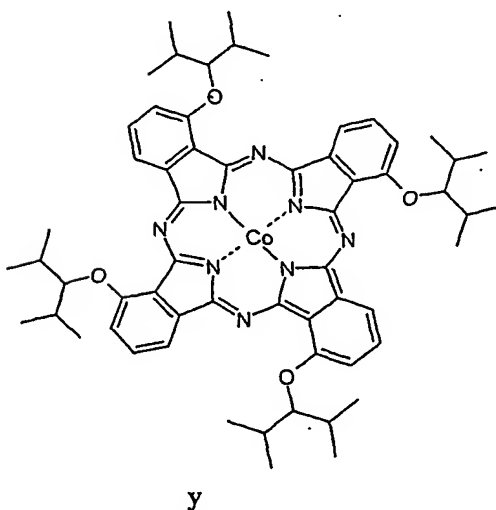
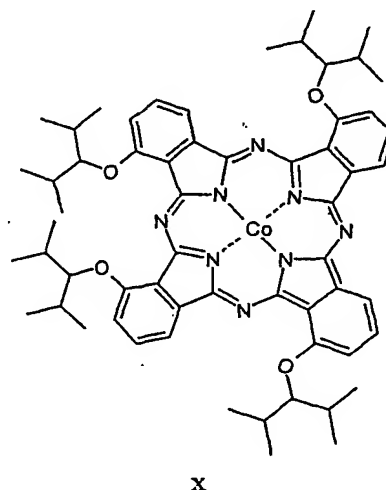
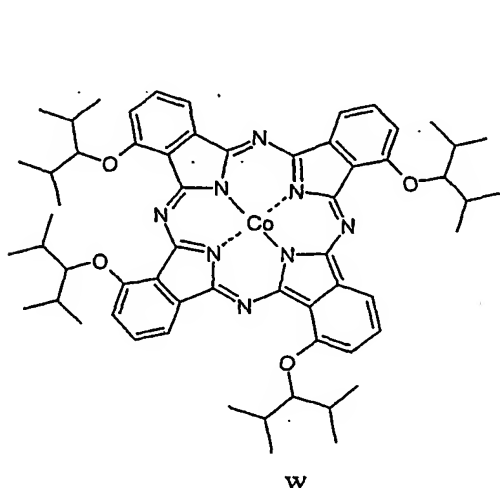
z

wobei die Isomeren folgende Gewichtsverteilung aufweisen: $y+z=25$ Gew.-%, $w+x=75$ Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge an hergestelltem Phthalocyanin.

Beispiel 2

176.8 g 3-(2,4-Dimethyl-3-pentoxy)-phthalsäuredinitril und 29.8 g Cobalt(II)-hydroxyd werden in 1120 g Epsilon-Caprolactam bei 60°C verschmolzen. Wenn die Schmelze homogen ist, werden 38 g Eisessig zugesetzt und 10 min bei 60°C nachgerührt. Dann werden 149.3 ml DBU zugegeben und rasch auf 180°C erwärmt und 4 h bei 180°C gerührt. Nach langsamen Abkühlen auf 130°C wird 110 ml Wasser zugegeben und 30 min bei 100°C nachgerührt. Danach wird auf 70°C abgekühlt und 720 ml Methanol zugegeben. Über Nacht wird langsam auf RT abgekühlt und innerhalb von 120 min. langsam 260 ml Wasser zugetropft. Der pH-Wert beträgt 11.5 und wird mit wässriger HCl auf pH 7.5 gestellt. Nach 10 min Nachrühren wird abgesaugt, die Paste mit insgesamt 500 ml Methanol zu ca. 100 ml Portionen gewaschen und bei 30°C im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 116.3 g (\triangleq 61 % der Theorie); λ_{\max} 703 nm (NMP) eines Phthalocyanins der folgenden Formeln (Isomere):



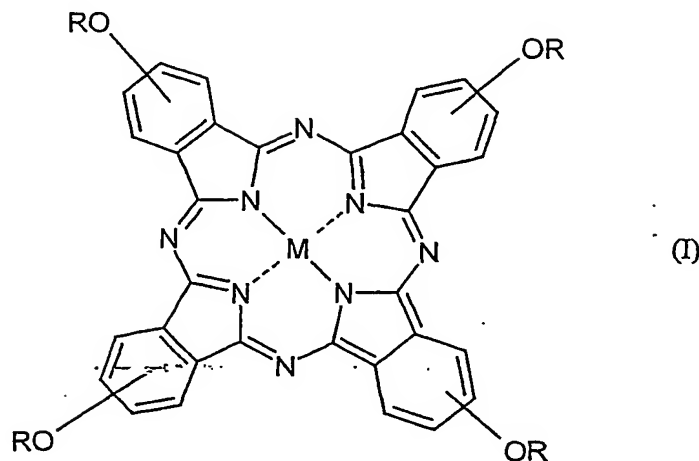
wobei die Isomeren folgende Gewichtsverteilung aufweisen: $y+z=22$ Gew.-%, $w+x=78$ Gew.-%, jeweils bezogen auf die Gesamtmenge an hergestelltem Phthalocyanin.

Vergleichsbeispiel (Beispiel 1 aus EP-A 703 280)

- In 200 ml Nitrobenzol werden 50g 3-(2,4-Dimethyl-3-pentyloxy)phthalonitril, 9,1 g wasserfreies
- 5 Palladiumchlorid, 24,8 g Harnstoff und 1g Ammoniummolybdat vorgelegt und unter Rühren und Argonatmosphäre auf 160°C erwärmt. Anschließend wird 4 Stunden bei dieser Temperatur gerührt, danach auf RT abgekühlt, mit Toluol verdünnt und über ein Filterhilfsmittel filtriert. Das Filtrat wird bei 100°C/10⁻¹ mbar vollständig eingedampft. Der Rückstand wird in 400 ml Toluol aufgenommen und mit Toluol als Laufmittel über 500 g Kieselgel filtriert. Die Toluolphase wird eingedampft und
- 10 anschließend auf 1,5 l Methanol getropft. Der Niederschlag wird abfiltriert und zweimal mit 100 ml Methanol gewaschen. Danach wird 12 Stunden bei 60°C/165 mbar getrocknet. Man erhält 32,5g (= 59 % der Theorie) eines grün-blauen Farbstoffes mit λ_{\max} 702 nm (NMP). Nach dem erfindungsgemäßen Verfahren kann ein Palladium Phthalocyanin unter Verwendung der gleichen Edukte analog Beispiel 1 unter deutlich weniger technischen Umstand hergestellt werden.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von alkoxysubstituierten, metallhaltigen Phthalocyaninen der Formel (I),

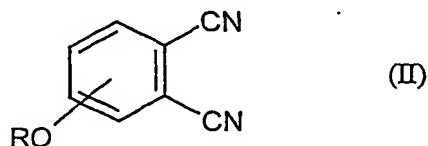


5 worin

R für gegebenenfalls substituiertes Alkyl oder Cycloalkyl steht,

M für ein divalentes Metallatom, Metalloxy, oder ein trivalentes oder tetravalentes substituiertes Metallatom steht,

dadurch gekennzeichnet, dass man das Phthalodinitril der Formel (II)



10

in Gegenwart eines Metallsalzes und einer Base in einem mit Wasser mischbaren Lösungsmittel umsetzt.

2. Verfahren gemäß Anspruch 1, wobei als Lösungsmittel DMF, NMP, DMSO, Caprolactam oder Mischungen davon eingesetzt werden.

15 3. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass

R für Methyl, Ethyl, Propyl, Isopropyl, Butyl, Isobutyl, tert. Butyl, Pentyl, 3-(2,4-Dimethyl)pentyl, tert.-Amyl, Hexyl, Heptyl, Octyl, Nonyl, Decyl, Undecyl, Dodecyl, Ethylhexyl, Hydroxyethyl, Methoxyethyl, Etoxyethyl, 3-(2-Ethylhexyloxy)propyl,

Methoxyethoxypropyl, Methoxyethoxyethyl, 3-Dimethylaminopropyl, 3-Diethylaminopropyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl, Phenylcyclohexyl oder Cyclooctyl, insbesondere für 3-(2,4-Dimethyl)pentyl

steht.

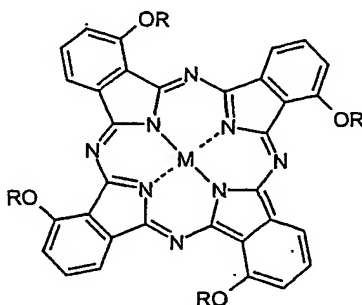
- 5 4. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass

M für Cu, Zn, Fe, Ni, Ru, Rh, Pd, Pt, Mn, Mg, Be, Ca, Ba, Cd, Hg, Sn, Co, Pb, VO, MnO, TiO, FeCl, AlCl, GaCl, InCl, AlBr, GaBr, InBr, AlI, GaI, InI, AlF, GaF, InF, SiCl₂, GeCl₂ oder SnCl₂ steht.

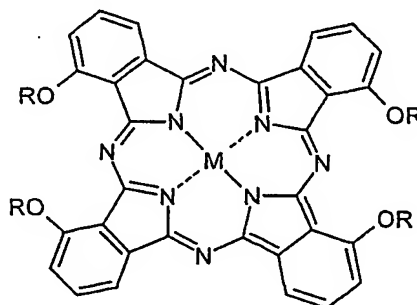
- 10 5. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Umsetzung bei einer Temperatur von 130°C bis 190°C erfolgt.

6. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man als Base 1,5-Diazabicyclo[4.3.0]non-5-en, 1,5-Diazabicyclo[5.4.0]undec-5-en, 1,4-Diazabicyclo[2.2.2]octan, Ammoniak, Morpholin, Piperidin, Pyridin, Picolin, C₁-C₁₂ Alkoholate oder deren Mischungen eingesetzt.

- 15 7. Isomerengemisch, enthaltend wenigstens 20 Gew.-% der Isomeren (Iy) und (Iz), bezogen auf die Summe der Isomeren der Formel (I),



(Iy)



(Iz)

wobei

- 20 M und R die in Anspruch 1 genannte Bedeutung haben.

8. Optischer Datenträger, enthaltend ein vorzugsweise transparentes, gegebenenfalls schon mit einer oder mehreren Reflektionsschichten beschichtetes Substrat, auf dessen Oberfläche eine mit Licht beschreibbare Informationsschicht, gegebenenfalls eine oder mehrere Reflexions-

schichten und gegebenenfalls eine Schutzschicht oder ein weiteres Substrat oder eine Abdeckung aufgebracht sind, der mit infrarotem Licht, vorzugsweise Laserlicht, besonders bevorzugt Licht mit einer Wellenlänge im Bereich von 750 - 800 nm, insbesondere 770 - 790 nm, beschrieben und gelesen werden kann, wobei die Informationsschicht eine lichtabsorbierende Verbindung und gegebenenfalls ein Bindemittel enthält, dadurch gekennzeichnet, dass als lichtabsorbierende Verbindung wenigstens ein Phthalocyaningemisch nach Anspruch 7 verwendet wird.

9. Verwendung von Phthalocyanine Isomerenmischungen nach Anspruch 7 als lichtabsorbierende Verbindungen in der mit Licht beschreibbaren Informationsschicht von optischen Datenspeichern.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP2004/006727

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C07D487/22 C09B47/067 G11B7/24
 //(C07D487/22, 259:00, 209:00, 209:00), (C07D487/22, 259:00
 209:00, 209:00, 209:00, 209:00)

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C07D C09B G11B

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, CHEM ABS Data, PAJ, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 0 492 508 A (MITSUI TOATSU CHEMICALS ; YAMAMOTO CHEMICALS INC (JP)) 1 July 1992 (1992-07-01) examples 1-7	1
A	EP 0 703 280 A (CIBA GEIGY AG) 27 March 1996 (1996-03-27) cited in the application the whole document	1-9
X	page 2, paragraph 6 - page 4, paragraph 9 ----- -/--	7

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- *S* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
20 December 2004	29/12/2004
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl. Fax: (+31-70) 340-3016	Authorized officer GOSS, I

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP2004/006727

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	RAGER C ET AL: "Influence of substituents, reaction conditions and central metals on the isomer distributions of 1(4)-tetrasubstituted phthalocyanines" CHEMISTRY - A EUROPEAN JOURNAL, VCH PUBLISHERS, US, vol. 5, no. 1, 1999, pages 280-288, XP001155922 ISSN: 0947-6539 page 285, left-hand column, last paragraph - page 286, left-hand column, paragraph 2 -----	7-9
X	LEZNOFF C C ET AL: "THE USE OF BISPHTHALONITRILES IN THE SYNTHESIS OF SIDE-STRAPPED 1,11,15,25-TETRASUBSTITUTED PHTHALOCYANINES" CANADIAN JOURNAL OF CHEMISTRY, NATIONAL RESEARCH COUNCIL. OTTAWA, CA, vol. 74, no. 3, 1996, pages 307-318, XP009027618 ISSN: 0008-4042 the whole document -----	7
A,P	EP 1 424 323 A (BAYER CHEMICALS AG) 2 June 2004 (2004-06-02) the whole document -----	1-6

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No
PCT/EP2004/006727

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0492508	A	01-07-1992	JP 2527281 B2	21-08-1996
			JP 5025177 A	02-02-1993
			CA 2058227 A1	27-06-1992
			DE 69117905 D1	18-04-1996
			DE 69117905 T2	14-11-1996
			EP 0492508 A1	01-07-1992
			US 5334714 A	02-08-1994
			US 5220010 A	15-06-1993
			JP 1999252 C	08-12-1995
			JP 5017700 A	26-01-1993
			JP 7030257 B	05-04-1995
EP 0703280	A	27-03-1996	CA 2158806 A1	24-03-1996
			DE 59507878 D1	06-04-2000
			EP 0703280 A1	27-03-1996
			JP 8209011 A	13-08-1996
			US 5663326 A	02-09-1997
			US 5817804 A	06-10-1998
EP 1424323	A	02-06-2004	DE 10256105 A1	24-06-2004
			EP 1424323 A1	02-06-2004

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2004/006727

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 7 C07D487/22 C09B47/067 G11B7/24
 //(C07D487/22,259:00,209:00,209:00,209:00),(C07D487/22,259:00
 209:00,209:00,209:00,209:00)

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RESEARCHIERTE GEBIETE

Recherchierte(r) Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 C07D C09B G11B

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, CHEM ABS Data, PAJ, WPI Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	EP 0 492 508 A (MITSUI TOATSU CHEMICALS ; YAMAMOTO CHEMICALS INC (JP)) 1. Juli 1992 (1992-07-01) Beispiele 1-7	1
A	----- EP 0 703 280 A (CIBA GEIGY AG) 27. März 1996 (1996-03-27) in der Anmeldung erwähnt das ganze Dokument	1-9
X	Seite 2, Absatz 6 - Seite 4, Absatz 9 ----- -/-	7

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

- *A* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
- *E* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
- *L* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
- *O* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
- *P* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

G Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

20. Dezember 2004

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

29/12/2004

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
 NL - 2280 HV Rijswijk
 Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl.
 Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Goss, I

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	<p>RAGER C ET AL: "Influence of substituents, reaction conditions and central metals on the isomer distributions of 1(4)-tetrasubstituted phthalocyanines" CHEMISTRY - A EUROPEAN JOURNAL, VCH PUBLISHERS, US, Bd. 5, Nr. 1, 1999, Seiten 280-288, XP001155922 ISSN: 0947-6539 Seite 285, linke Spalte, letzter Absatz - Seite 286, linke Spalte, Absatz 2 -----</p>	7-9
X	<p>LEZNOFF C C ET AL: "THE USE OF BISPHthalONITRILES IN THE SYNTHESIS OF SIDE-STRAPPED 1,11,15,25-TETRASUBSTITUTED PHthalOCYANINES" CANADIAN JOURNAL OF CHEMISTRY, NATIONAL RESEARCH COUNCIL. OTTAWA, CA, Bd. 74, Nr. 3, 1996, Seiten 307-318, XP009027618 ISSN: 0008-4042 das ganze Dokument -----</p>	7
A,P	<p>EP 1 424 323 A (BAYER CHEMICALS AG) 2. Juni 2004 (2004-06-02) das ganze Dokument -----</p>	1-6

INTERNATIONALE RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2004/006727

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 0492508 A	01-07-1992	JP 2527281 B2	21-08-1996
		JP 5025177 A	02-02-1993
		CA 2058227 A1	27-06-1992
		DE 69117905 D1	18-04-1996
		DE 69117905 T2	14-11-1996
		EP 0492508 A1	01-07-1992
		US 5334714 A	02-08-1994
		US 5220010 A	15-06-1993
		JP 1999252 C	08-12-1995
		JP 5017700 A	26-01-1993
		JP 7030257 B	05-04-1995
EP 0703280 A	27-03-1996	CA 2158806 A1	24-03-1996
		DE 59507878 D1	06-04-2000
		EP 0703280 A1	27-03-1996
		JP 8209011 A	13-08-1996
		US 5663326 A	02-09-1997
		US 5817804 A	06-10-1998
EP 1424323 A	02-06-2004	DE 10256105 A1	24-06-2004
		EP 1424323 A1	02-06-2004